



(19)

(11) Publication number: 08170296

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 06310294

(51) Intl. Cl.: D21H 17/34 C08F 2/20 C08F
16/06 C08L 29/04 D21H 17/37
D21H 17/36

(22) Application date: 14.12.94

(30) Priority:

(43) Date of application 02.07.96
publication:(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: KURARAY CO LTD

(72) Inventor: FUJIWARA NAOKI
NAKAMAE MASATO
NAOHARA ATSUSHI
SATO TOSHIKI

(74) Representative:

(54) INTERNAL ADDITIVE
FOR PAPER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the internal additive for the paper, comprising fine particles produced by polymerizing a specific monomer in the presence of a specified modified PVA as a dispersant, not lowering the tear strength of the paper, exhibiting excellent effects for the breaking length, the breaking strength, etc., and capable of improving the opaqueness of the paper.

CONSTITUTION: A vinyl ester monomer, preferably vinyl acetate, is polymerized in the presence of a thiolic acid, and the produced PVA having a

BEST AVAILABLE COPY

mercapto group is copolymerized with a cationic monomer to obtain the cationic PVA having the mercapto group at the terminal of the PVA. An ethylenic unsaturated monomer or a dienic monomer is dispersion-polymerized in the presence of the modified PVA to obtain the paper internal additive comprising the fine particles of the polymer. The employment of the additive gives the balanced paper excellent in the effects for improving the tear strength and opaqueness of the paper and rich in lightweight. The ethylenic unsaturated monomer is ethylene, vinyl acetate, etc., preferably desirably a styrenic monomer. The dienic monomer is e.g. butadiene or isoprene.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-170296

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/34				
C 0 8 F 2/20	MBK			
16/06	MKV			

D 2 1 H 3/ 42

3/ 38

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-310294

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 藤原 直樹

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 仲前 昌人

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 直原 敦

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙用の内添剤

(57) 【要約】

【構成】 メルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の重合体微粒子からなる紙用の内添剤。

【効果】 本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAからなるカチオン性エマルジョンを紙用の内添剤として使用することにより、紙の裂断長、引裂強度、耐折強度、クラーク剛度および白紙不透明度の全てにおいて優れたバランスの取れた紙が提供される。また本発明のカチオン性エマルジョンを紙用の内添剤として使用することにより、上記の優れた紙の引裂強度と不透明度向上の両者を同時に満足する紙が得られ、上記性能の優れた紙の製造が達成される。特に、性能の優れた軽量紙の製造が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の重合体微粒子からなる紙用の内添剤。

【請求項 2】 重合体微粒子が乳化重合、分散重合もしくは懸濁重合により得られた水性分散液である請求項 1 記載の紙用の内添剤。

【請求項 3】 メルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールが末端にメルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールである請求項 1 記載の紙用の内添剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紙用の内添剤に関する。さらに詳しくは、紙力増強効果があり、かつ紙の不透明度を向上させる紙用の内添剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、新聞紙を中心として、雑誌、辞書、電話帳および時刻表などに使用される紙の場合には、紙の軽量化が進んできている。これらの軽量紙は

(1) ますます増えつづける情報量や宣伝量を少ない重量の紙につめこむことができる、(2) 同じ情報量で小型化が可能になり輸送費の低減につながる、(3) とくに新聞紙などの多ページのものでも折りたたみが容易になる、(4) 省資源化、コスト低減につながるなどの利点がある。しかしながら、紙の軽量化にともなう問題点も多く、紙力の強度不足、特に引裂強度の不足、印刷した印字や画像の裏ぬけおよび不透明度の不足が問題となっており、これらの改善が必要とされている。また、コーティング剤の塗工速度の高速度化が進むなかで、コーティング剤の塗工むらの発生等が生じており、紙表面への微量塗工による軽量化は限界にきている。このような状況下において、紙力の強度不足、特に引裂強度の不足、印刷した印字や画像の裏ぬけおよび不透明度の不足が問題となっており、これらの改善が必要とされている。

【0003】従来、紙力増強用の紙用の内添剤としては、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、変性デンプン、カルボキシメチルセルロース、メラミンレジン、ポリエチレンイミンなどがあるが、裂断長、破裂強度、耐折強度および IGT ピックなどに向上効果は認められるが、引裂強度が低下するという重大な欠点を有していた。また、印刷した印字や画像の裏ぬけおよび不透明度の不足などの問題に対しては、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、クレー、コロイド状含水シリカ（通称ホワイトカーボン）等の無機填料や尿素樹脂系の有機填料が内添剤として使われている。これら填料の添加によって不透明度、白色度、平滑度および印刷適性などが向上し、印刷後の不透明度の向上効果が認

められる。しかしながら、上記の填料を紙の抄造時にフィラーとして用いると、紙力強度の低下が問題となり、紙の軽量化の点からも填料使用の減少が急務となってきた。また、上記の不透明度不足の問題の解決法としてカチオン性ポリビニルアルコールの存在下で酢酸ビニルの乳化重合によって得られたカチオン性重合体エマルジョンを紙の不透明度向上剤として用いることは、特公平 6-15756 号公報により開示されている。しかしながら、同号公報記載のポリ酢酸ビニルエマルジョンはカチオン性ポリビニルアルコールが分散剤としてエマルジョン表面に物理吸着されているに過ぎないためか、本発明において目的とする効果が十分に発現されない。このように、ポリアクリルアミド、コロイド状含水シリカおよびカチオン性重合体エマルジョンなどの紙用の内添剤としてこれまでに提案されているものは、紙力の強度、特に引裂強度および不透明度に関しては、満足のいく向上効果を持つものがないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紙の引裂強度の低下をもたらすことなく、紙の不透明度を向上させるとともに、高い裂断長、破裂強度、耐折強度、剛度および引裂強度を与える紙用の内添剤を提供することにある。特に、軽量紙に有用な紙用の内添剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、メルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の重合体微粒子からなる紙用の内添剤を見出し本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明の紙の内添剤は、紙の引裂強度の低下をもたらすことなく、裂断長、破裂強度、耐折強度、IGT ピックおよび引裂強度に優れた効果を示し、紙の不透明度を向上させ、さらに紙の軽量化、印刷速度の高速化、カラー印刷化および微量塗工といった要求を満足させることを見出したものである。

【0006】以下、本発明を詳しく説明する。本発明において分散剤として使用されるポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールを PVA と略記することがある）は、メルカプト基とカチオン性基の両者を有することが必須である。まず、PVA へのメルカプト基の導入方法について説明する。メルカプト基を有する PVA は PVA 分子の主鎖中にメルカプト基を有する重合体でも十分な効果を有するが、この場合 PVA 自体の酸化によりジスルフィド結合を形成することにより不溶化する恐れがあるので、分子の片末端にのみメルカプト基を有する PVA の方が不溶化の心配がなく取り扱い易く、特に望ましい。このような PVA 分子の片末端にのみメルカプト基を有する PVA は、チオール酸の存在下にビニルエステル系単量体を主体とするビニル系単量体を重合

して得られたビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られる。上記において使用するチオール酸は—COSH基を有する有機チオール酸を包含する。例えば、チオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等が挙げられるが、中でもチオール酢酸が最も好ましい。またビニルエステル系単量体はラジカル重合可能なものであれば使用できる。例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等が挙げられるが、中でもPVAを得る点から酢酸ビニルが好ましい。

【0007】本発明のカチオン性のPVAは、上記のビニルエステルと下記的一般式(1)で表されるカチオン性の単量体を共重合し、これを常法によりけん化されて得られる。



【0009】(但し

X; H または CH_3

Y; $\text{CONR}^1 \text{R}^2$ または $\text{CH}_2 \text{OCH}_2 \text{AB}$
 R^1 ; H, CH_3 , $\text{C}_2 \text{H}_5$, $n\text{-C}_3 \text{H}_7$ または $i\text{-C}_3 \text{H}_7$

R^2 ; H, CH_3 , $\text{C}_2 \text{H}_5$

または $\text{CR}^3 \text{R}^4 (\text{CH}_2)_n \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-$
 $\text{A}; \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2$
 または $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$

B; $\text{N}(\text{R}^5)_2$ または $\text{N}^+ (\text{R}^5)_3 \cdot \text{X}^-$
 R^3 , R^4 ; H または CH_3

n; 1~9の整数

X^- ; アニオン

をそれぞれ表す。)

上記の単量体としては、例えばトリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンの4級アンモニウム塩、N-(4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル)ジエチルアミンの4級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の4級アンモニウム塩が挙げられる。これらカチオン性基含有単量体単位の含有量は0.01~20モル%が好ましく、0.05~12モル%がさらに好ましく、0.1~8モル%が特に好ましい。カチオン性基含有単量体の含有量が0.01モル%より少なくなるとカチオン性基導入の効果がなく、また20モル%

を超えると本発明のカチオン性のPVAとしての特徴が損なわれ引裂強度、裂断長、破裂強度、耐折強度、IGTピックが低下するとともに、本発明の目的とするエマルジョンが得られにくい。

【0010】また本発明の主旨を損なわない範囲で、ビニルエステルとカチオン性基含有の単量体と共重合可能な単量体を共存させ、共重合することも可能である。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロベニル等が挙げられる。上記単量体の量は5モル%以下が好ましい。

【0011】チオール酸の存在下での酢酸ビニルなどのビニルエステル類とカチオン性基を含有する単量体を主体とするビニル系モノマーの重合は、ラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法などいずれの方法でも行うことができるが、メタノールを溶媒とする溶液重合法が工業的には最も有利である。重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法については特に制限はなく、目的とするポリビニルエステル系重合体の物性値によって適宜選択される。重合方法としては、回分式、半連続式および連続式などの公知の方法が採用できる。ラジカル重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過

酸化カーボネートなどの公知のラジカル重合開始剤が使用できるが、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤が取り扱いやすく好ましい。また放射線、電子線なども使用することができる。重合温度は目的とする変性PVAの物性により決定されるが、通常10～90℃の範囲から選ばれる。その時に使用される開始剤は重合温度に応じて適宜選択される。所定時間重合した後、未重合のビニルエステル類を通常の方法で除去することにより、末端にチオール酸エステル基を有するカチオン性変性ポリビニルエステル系重合体が得られる。

【0012】このようにして得られたポリビニルエステル系重合体は、常法によりけん化されるが、通常アルコール溶液とりわけメタノール溶液中でけん化されるのが好ましい。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有させてもよい。けん化温度は通常10～90℃の範囲から選ばれる。けん化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量などにより適宜決められるが、ビニルエステル単位に対し、モル比で0.001以上、好ましくは0.002以上用いる。アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポリマーが着色するなど好ましくなく、モル比で0.2以下にするのが好ましい。なお、ポリビニルエステル系重合体中にカルボキシル基やそのエステル基などのアルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が含有されている場合、その消費量分を加えた量のアルカリ触媒を使用する。

【0013】上記のけん化反応により、末端にチオール酸エステル基を有するカチオン性変性ポリビニルエステル系重合体の末端のチオール酸エステルと主鎖のビニルエステル結合がけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになるが、主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて適宜選択される。けん化反応後析出した重合体は、例えばメタノールなどで洗浄するなどの公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩などの不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末として得ることができる。以上、本発明で使用される末端にメルカプト基を有するカチオン性の変性PVAの製造方法について述べたが、この変性PVAの粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は50～8000であることが必要であり、100～6000が好ましく、100～5000がより好ましい。変性PVAの重合度は、JIS-K6726にじゅんじ、再けん化後精製した該重合体について、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めた粘度平均重合度（P）で表したものである。

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{1/0.62}$$

重合度が50未満もしくは8000より大の場合には、安定な重合体微粒子が得られない

本発明のメルカプト基とカチオンの構造単位を有する変性PVAのけん化度は、他の変性基の種類によっても異なり一概にいえないが、水溶性および紙力強度発現の点からは40～99.99モル%であることが好ましく、50～99.9モル%がより好ましく、60～99.5モル%がさらに好ましい。

10 【0014】上記のような方法で得られる変性PVAを重合用分散安定剤として用いて、エチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体を（共）重合することにより、重合体微粒子の水性分散液を得る方法としては、乳化重合法、分散重合法、懸濁重合法などの公知の重合法が採用できる。さらに上記の水性の重合体微粒子を凝集濾過あるいは乾燥などにより脱水した重合体を解体あるいは粉碎の手法により粉体状の微粒子化したものも本発明では使用できる。本発明の重合体微粒子の平均粒径は、紙物性に大きく影響するため0.1～200 μ mが好ましい。光の散乱効果および紙力強度向上の点から0.10～100 μ mがさらに好ましく、0.1～50 μ mが特に好ましい。得られる重合体微粒子の平均粒径および製造の容易性の点から、本発明の重合体微粒子は、変性PVAを乳化重合用分散安定剤に用いてエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体を乳化（共）重合して得られた重合体の水性エマルジョンが特に好ましい。

30 【0015】本発明の変性PVAを乳化重合用分散安定剤に用いて、エチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の乳化（共）重合を実施するにあたっては、水、乳化重合用分散安定剤および重合開始剤の存在下に上記の単量体を一時または連続的に添加して、加熱、攪拌するような通常の乳化重合法がいずれも実施し得るし、また単量体を予め変性PVA水溶液と混合乳化したものを連続的に添加する方法も実施し得る。

40 【0016】本発明におけるエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2

ーエチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系単量体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、P-メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類、その他N-ビニルピロリドン等が挙げられ、またジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。このなかでも紙の不透明度の向上の点から、屈折率の高い単量体が好ましく、具体的には芳香族基を含有するスチレン系単量体である。これらの単量体は単独もしくは二種以上を組み合わせ使用される。

【0017】本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAよりなる乳化重合用分散安定剤の使用量としては、変性PVAの重合度、けん化度、要求されるエマルジョンの固形分濃度によって多少異なるが、通常単量体100重量部に対して0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。該変性PVAの使用量が単量体100重量部に対して0.2重量部より少ない場合には、重合安定性および化学的安定性が低下する上、PVA保護コロイド系水性エマルジョンの特徴である機械的安定性も損なわれ、エマルジョンとしての価値がなくなるのみならずパルプへの定着に乏しくなることから好ましくない。一方、該変性PVAの使用量が20重量部を超える場合には、エマルジョン粘度が高くなり高濃度化が難しくなると同時に、パルプへ定着しにくい。

【0018】重合開始剤としては、公知の乳化重合用のものが使用できるが、本発明の特徴の一つであるカチオン性基の効果発現の点からノニオン性開始剤が好ましく、例えば過酸化水素である。また、本発明の変性PVAのメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシドなどの水溶性酸化剤によるレッドックス系も可能であり、この中でも臭素酸カリウムは、通常の重合条件下では単独ではラジカルを発生せず、PVA系重合体の末端のメルカプト基とのレッドックス反応によってのみ分解し、ラジカルを発生することから、変性PVAとブロック重合体を有効に生成し、その結果エマルジョンの安定化効果を大ならしめるので好ましい。また、重合開始時に臭素酸カリウムを用いた後、他の重合開始剤あるいは酸化剤、好ましくは過酸化水素を追加添加するといった方法も可能である。本発明におけるメルカプト基を有するカチオン性のPVAからなる分散剤を用いて乳化(共)重合を行うに際し、重合系が酸性であることが好ましい。これは、ラジカル重合において極めて活性な反応性を示すメルカプト基が、塩基性下においては、単

量体の二重結合へイオンの付加し、消失する速度が大きく、そのため重合効率が著しく低下するためであり、不飽和単量体の種類にもよるが、すべての操作をpH6以下、好ましくはpH4以下で実施することが好ましい。なお、本発明においては、メルカプト基を有するカチオン性のPVAからなる分散剤は単独で用いるのが好ましいが、従来公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性の界面活性剤や水溶性高分子化合物を本発明の効果を損なわない範囲で適宜使用することもできる。上記の乳化(共)重合によって得られたエマルジョン粒子の平均粒径は、紙性能に大きく影響するため上記の粒径が好ましい。用いる単量体の種類によって得られるエマルジョン粒子の一次粒径は異なるので、シード重合法あるいは凝集などの手法により任意の粒径の微粒子に調整することも可能である。この点から、連鎖移動剤を重合系へ添加する場合がある。光の散乱効果、パルプへの歩留まり性および紙力強度向上の点からエマルジョン粒子の平均粒径は0.2~50 μ mが好ましい。

【0019】次に、本発明のカチオン性重合体微粒子を用いて実際に抄紙する例について詳細に説明する。カチオン性重合体微粒子の紙への添加量は、パルプの種類、カチオン基含有微粒子の性質などによって異なるが、絶乾した原料パルプ固形分に対してエマルジョン固形分で0.1~100重量%、好ましくは0.1~50重量%、さらに好ましくは0.1~20重量%である。絶乾した原料パルプ固形分に対してエマルジョン固形分が0.1重量%未満の場合には、本発明の効果が発現されず、100重量%を超える場合には、紙の不透明度は向上するものが紙力が低下する場合があります、紙本来の性能を低下することになる。また必要に応じて従来公知の填料を併用する場合がありますが、本発明においても本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。無機填料としては、酸化チタン、タルク、コロイド状含水シリカ(通常ホワイトカーボン)、クレー、炭酸カルシウムなどが挙げられる。無機填料の使用量は、エマルジョン固形分当たり100重量%以下である。本発明の紙用内添紙力剤の効果の一つは、軽量紙向けである点から、無機填料の使用量は少ない程良く、最も好ましくは未使用である。また本発明の効果を損なわない範囲で従来公知のエマルジョンなどの微粒子の水水分散液あるいは粉体微粒子を併用することも可能である。さらに本発明の重合体微粒子にポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、変性デンプン、カルボキシメチルセルロース、メラミンレジン、ポリエチレンイミンなど公知の紙力増強剤を併用することも可能である。

【0020】本発明において用いられるパルプについては特に制限はない。例えばKP、GP、DIPなどの木材パルプ、植物繊維を主体としたものであり適宜選択して使用することができる。これらのパルプは単独または配合して用いることも可能である。

【0021】

【実施例】さらに本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお以下で、「部」および「%」は特に断らない限り「重量部」及び「重量%」をそれぞれ意味する。なお、実施例における各物性値の測定方法は以下に示された方法による。

粘度：東京計器製のB型粘度計を用いて、20℃、ローター回転数12rpmで測定。

裂断長：JIS P8113-1976により次式で求めた。

裂断長(km) = 引張強さ / (試験片の幅 × 試験片の坪量) × 1000

比引裂強度：JIS P8116により次式で求めた。

比引裂強さ = (目盛の読み / 引裂きの枚数) × 16 / 試験片の坪量 × 100

耐折強度：JIS P-8115により求めた。

クラーク剛度：JIS P-8143により求めた。

白紙不透明度：絶乾坪量42.5g/m²に補正した値

【0022】実施例1～9および比較例5

* (イ) カチオン性エマルジョンの調整

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた2リットルガラス製容器に末端にメルカプト基を有するカチオン性のPVA (PVA-1：重合度510、けん化度98.7モル%、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 1モル%共重合体) 25g、イオン交換水500gを仕込み加熱溶解し、希硫酸でpH=4.0に調整した。次いで150rpmで撹拌しながら、スチレン350gおよびトードデシルメルカプタン0.3gを仕込み、70℃に昇温したのち、4%の過硫酸カリウム水溶液10gを添加して重合を開始した。8時間乳化重合を行った後、80℃まで液温を上げ30分間熟成を行った。その後室温まで冷却してカチオン性スチレン樹脂エマルジョンを得た。固形分は42.3%、20℃での粘度は14600cps、平均粒径は0.46μmであった。このエマルジョンをエマルジョンAと表記する。

【0023】

【表1】

カチオン変性 PVA系重合体	メルカ プト基	カチオン性基 単量体単位 (モル%)	けん化度 (モル%)	重合度
PVA-1	有り	MAPTAC 0.5	98.7	510
PVA-2	有り	MAPTAC 1.0	96.4	1650
PVA-3	有り	APTAC 1.0	88.1	320
PVA-4	有り	MAPTAC 4.0	98.4	730
PVA-5	無し	MAPTAC 1.0	98.5	530

【0024】(注) MAPTAC ; 3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド

APTAC ; 3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド

【0025】以下同様の方法で表1に記載した変性PVA (PVA-1～5)を用いて、表2に示す条件下、カ※

※チオン性エマルジョンB～Hを調整した。得られたカチオン性エマルジョンの濃度、粘度、平均粒径および安定性を表2にまとめて示す。

【0026】

【表2】

エマル ジョン No.	エマルジョン重合重量組成(重量部)			固形 分 (%)	粘度 (cps)	粒径 (μm)	安定 性
	イオン 交換水	単量体	カチオン変性 PVA系重合体				
A	500	スチレン 350	PVA-1 25	42.3	14600	0.46	優
B	500	MMA 470	PVA-1 30	48.9	8500	0.67	優
C	500	VAc 455	PVA-1 45	48.1	4100	1.1	優
D	500	スチレン 250	PVA-2 20	35.0	11800	2.1	優
E	500	スチレン 350	PVA-3 17	41.9	12000	0.34	優
F	500	スチレン 350	PVA-4 25	42.2	25000	0.59	優
G	500	スチレン 350	PVA-5 25	重合途中でブロック化			
H	500	VAc 455	PVA-5 45	48.0	6300	0.91	劣

(注) MMA ; メタクリル酸メチル
VAc ; 酢酸ビニル

【0027】表2より明らかな様に、メルカプト基を含有しないカチオン性のPVAを保護コロイドに用いたスチレンの乳化重合は重合途中でエマルジョンがブロッキングしたのに対し、メルカプト基を含有するカチオン性のPVAを保護コロイドに用いたスチレン、メタクリル酸メチルの乳化重合は安定性の優れるエマルジョンが得ら

れるのがわかる。

【0028】(ロ) カチオン性粉体状微粒子の調整

表2記載のエマルジョンAをスプレードライすることにより、粒径25μmの粉末状のカチオン性微粒子を得た(スプレードライ微粒子)。またカチオン性エマルジョン調整時と同様の反応装置を用い、表1記載のPVA-3を12g、イオン交換水500g、メタノール500gを仕込み加熱溶解、窒素置換した後、内温を70℃に

設定した。メタクリル酸メチル 150 g と重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g の混合液を添加し、70℃で6時間重合を継続した。平均粒径は2.4 μm であった。この分散重合体微粒子をPETフィルム上に流延し、50℃で減圧下乾燥してフィルムを得た。このフィルムを冷却粉碎して平均粒径 22 μm の粉末状のカチオン性微粒子を得た（分散重合微粒子）。

【0029】(ハ)抄紙テスト

パルプ（配合パルプ、130 ml C.S.F）の0.8%水性分散液をよく攪拌しながら、上記A～Hのカチオン性エマルジョンをパルプに対して固形分比2.0%添加してから、その後2分間攪拌し、硫酸バンドにて分散液のpHを4.0に調整した。その後、2分間攪拌し、水にて水性分散液の固形分を0.3%に希釈攪拌してから、角型抄紙マシン（熊谷理機製）を用いて坪量 37 ± 2 g/m² となるよう抄紙した。次に湿紙を 3.5 Kg/c*

*m² で5分間圧縮脱水し、さらに吸収紙を交換して同圧で2分間圧縮脱水した後、回転ドライヤー（表面温度110℃）に7分間接触乾燥させた。得られた紙は20℃、65%RHの条件下で48時間調湿し、種々の紙力物性の測定に共した。結果を表3の実施例1～9および比較例5に記す。

【0030】また対照として、内添剤無添加のもの、メルカプト基を含有しないカチオン変性PVA（PVA-5：重合度530、けん化度98.5モル%、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 1モル%共重合体）、市販のポリアクリルアミド単独（「ポリストロン117」、荒川化学製）およびホワイトカーボンを用いて同様に試験した結果を表3の比較例1～4に記す。

【0031】

【表3】

No.	内添剤	添加量 (%)	風乾坪量 (g/m ²)	紙物性値					
				裂断長 (Km)	比引裂 強度	耐折強度 (回)	伸度 (%)	白紙不透 明度(%)	クラーク剛 度 ³⁾
実施例1	175'30A	2.0	37.9	2.32	51	58	3.07	80.2	15.8
実施例2	175'30B	2.0	37.6	2.40	52	57	3.12	79.8	15.7
実施例3	175'30C	2.0	37.4	2.31	50	58	3.08	79.5	15.9
実施例4	175'30D	2.0	38.1	2.60	56	65	3.56	80.4	16.8
実施例5	175'30E	2.0	38.2	2.08	45	49	2.04	78.8	15.2
実施例6	175'30F	2.0	37.7	2.61	56	58	3.11	77.6	13.8
実施例7	175'30A	25.0	46.1	2.57	62	60	3.08	91.1	17.4
実施例8	微粒子 ¹⁾	2.0	37.4	1.48	52	55	3.01	80.6	15.9
実施例9	微粒子 ²⁾	2.0	37.3	1.46	51	54	2.98	80.2	15.5
比較例1	無添加	—	36.2	2.66	57	64	3.10	69.8	14.0
比較例2	カチオン 変性PVA	2.0	36.9	2.61	59	60	3.09	71.2	14.4
比較例3	市販ポリ アクリルアミド	2.0	36.8	2.66	39	65	2.98	70.6	14.8
比較例4	ホワイトカー ボン	2.0	37.4	1.60	31	43	2.51	78.4	15.3
比較例5	175'30H	2.0	36.1	2.63	56	63	3.11	71.1	14.1

【0032】1) スプレードライ微粒子、 2) 分散重合微粒子、 3) 単位：cm³/100

【0033】比較例2、比較例3および比較例5より明らかな様に、従来の代表的な内添剤であるポリアクリルアミド、カチオン変性PVAおよびカチオン変性PVA系重合体からなるカチオン性エマルジョンは、裂断長、引裂強度、耐折強度、白紙不透明度およびクラーク剛度においては、内添剤無添加すなわちパルプそのものとはほぼ同一の性能であり、内添剤としての効果がない。これは内添剤のパルプへの歩留まりが悪いことに起因すると思われる。また比較例4のホワイトカーボンは、パルプへの歩留まりが他の比較例のものより高くなり、白紙不透明度については向上効果を有するものの、裂断長、耐折強度および引裂強度は向上効果が発現されない。これらに比較して、本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAからなるカチオン性エマルジョンの紙用の内

添剤は、優れた裂断長、引裂強度、耐折強度およびクラーク剛度を有し、さらには白紙不透明度が向上するといった全ての紙物性において向上効果を有し、バランスの取れた向上効果を示すのがわかる。

【0034】

【発明の効果】本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAからなるカチオン性エマルジョンを紙用の内添剤として使用することにより、紙の裂断長、引裂強度、耐折強度、クラーク剛度および白紙不透明度の全てにおいて優れたバランスの取れた紙が提供される。また本発明のカチオン性エマルジョンを紙用の内添剤として使用することにより、上記の優れた紙の引裂強度と不透明度向上の両者を同時に満足する紙が得られ、上記性能の優れた紙の製造が達成される。特に、性能の優れた軽量紙の製造が達成される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G T			
D 2 1 H 17/37				
	17/36			
// C 0 8 F 36/04	M N X			
			D 2 1 H 3/44	

(72) 発明者 佐藤 寿昭
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成14年3月8日(2002.3.8)

【公開番号】特開平8-170296

【公開日】平成8年7月2日(1996.7.2)

【年通号数】公開特許公報8-1703

【出願番号】特願平6-310294

【国際特許分類第7版】

D21H 17/34

C08F 2/20 MBK

16/06 MKV

C08L 29/04 LGT

D21H 17/37

17/36

// C08F 36/04 MNX

【F I】

D21H 3/42

C08F 2/20 MBK

16/06 MKV

C08L 29/04 LGT

C08F 36/04 MNX

D21H 3/38 101

3/44

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月25日(2001.9.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】(但し

X; H または CH_3

Y; CONR^1R^2 または $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{AB}$

R^1 ; H, CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ または $i\text{-C}_3\text{H}_7$

R^2 ; H, CH_3 , C_2H_5

または $\text{CR}^3\text{R}^4(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-$
A; $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2$

または $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$

B; $\text{N}(\text{R}^5)_2$ または $\text{N}^+(\text{R}^5)_3 \cdot \text{X}^-$

R^3 , R^4 ; H または CH_3

R^5 ; H, CH_3 , C_2H_5

n; 1~9の整数

X^- ; アニオン

をそれぞれ表す。)

上記の単量体としては、例えばトリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムク

ロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンの4級アンモニウム塩、N-(4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル)ジエチルアミンの4級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の4級アンモニウム塩が挙げられる。これらカチオン性基含有単量体単位の含有量は0.01~20モル%が好ましく、0.05~12モル%がさらに好ましく、0.1~8モル%が特に好ましい。カチオン性基含有単量体の含有量が0.01モル%より少なくなるとカチオン性基導入の効果がなく、また20モル%を超えると本発明のカチオン性のPVAとしての特徴が損なわれ引裂強度、裂断長、破裂強度、耐折強度、IGTピックが低下するとともに、本発明の目的とするエマルジョンが得られにくい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】上記のけん化反応により、末端にチオール酸エステル基を有するカチオン性変性ポリビニルエステル系重合体の末端のチオール酸エステルと主鎖のビニルエステル結合がけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになるが、主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて適宜選択される。けん化反応後析出した重合体は、例えばメタノールなどで洗浄するなどの公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩などの不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末として得ることができる。以上、本発明で使用される末端にメルカプト基を有するカチオン性の変性PVAの製造方法について述べたが、この変性PVAの粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は50～8000であることが必要であり、100～6000が好ましく、100～5000がより好ましい。変性PVAの重合度は、JIS-K6726に準じ、再けん化後精製した該重合体について、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めた粘度平均重合度（P）で表したものである。

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{1/0.62}$$

重合度が50未満もしくは8000より大の場合には、安定な重合体微粒子が得られない。本発明のメルカプト基とカチオンの構造単位を有する変性PVAのけん化度は、他の変性基の種類によっても異なり一概にいえませんが、水溶性および紙力強度発現の点からは40～99.99モル%であることが好ましく、50～99.9モル%がより好ましく、60～99.5モル%がさらに好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明におけるエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2

エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系単量体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類、その他N-ビニルピロリドン等が挙げられ、またジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。このなかでも紙の不透明度の向上の点から、屈折率の高い単量体が好ましく、具体的には芳香族基を含有するスチレン系単量体である。これらの単量体は単独もしくは二種以上を組み合わせ使用される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAよりなる乳化重合用分散安定剤の使用量としては、変性PVAの重合度、けん化度、要求されるエマルジョンの固形分濃度によって多少異なるが、通常単量体100重量部に対して0.2～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。該変性PVAの使用量が単量体100重量部に対して0.2重量部より少ない場合には、重合安定性および化学的安定性が低下する上、PVA保護コロイド系水性エマルジョンの特徴である機械的安定性も損なわれ、エマルジョンとしての価値がなくなるのみならず、パルプへの定着に乏しくなることから好ましくない。一方、該変性PVAの使用量が20重量部を超える場合には、エマルジョン粘度が高くなり高濃度化が難しくなると同時に、パルプへ定着しにくい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】実施例1～9および比較例5

（イ）カチオン性エマルジョンの調製

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた2リットルガラス製容器に末端にメルカプト基を有するカチオン性のPVA（PVA-1：重合度510、けん化度98.7モル%、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 1モル%共重合体）25g、イオン交換水500gを仕込み加熱溶解し、希硫酸でpH=4.0に調整した。次いで150rpmで攪拌しながら、スチレン350gおよびt

ードデシルメルカプタン0.3gを仕込み、70℃に昇温したのち、4%の過硫酸カリウム水溶液10gを添加して重合を開始した。8時間乳化重合を行った後、80℃まで液温を上げ30分間熟成を行った。その後室温まで冷却してカチオン性スチレン樹脂エマルジョンを得た。固形分は42.3%、20℃での粘度は14600cps、平均粒径は0.46μmであった。このエマルジョンをエマルジョンAと表記する。

カチオン変性 PVA系重合体	メルカ プト基	カチオン性基 単量体単位 (モル%)	けん化度 (モル%)	重合度
PVA-1	有り	MAPTAC 1.0	98.7	510
PVA-2	有り	MAPTAC 1.0	96.4	1650
PVA-3	有り	APTAC 1.0	89.1	320
PVA-4	有り	MAPTAC 4.0	98.4	730
PVA-5	無し	MAPTAC 1.0	98.6	530

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】以下同様の方法で表1に記載した変性PVA（PVA-1～5）を用いて、表2に示す条件下、カチオン性エマルジョンB～Hを調製した。得られたカチオン性エマルジョンの濃度、粘度、平均粒径および安定性を表2にまとめて示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】（ロ）カチオン性粉体状微粒子の調製

表2記載のエマルジョンAをスプレードライすることにより、粒径25μmの粉末状のカチオン性微粒子を得た（スプレードライ微粒子）。またカチオン性エマルジョン調製時と同様の反応装置を用い、表1記載のPVA-3を12g、イオン交換水500g、メタノール500gを仕込み加熱溶解、窒素置換した後、内温を70℃に設定した。メタクリル酸メチル150gと重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.5gの混合液を添加し、70℃で6時間重合を継続した。平均粒径は2.4μmであった。この分散重合体微粒子をPETフィル

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【表1】

ム上に流延し、50℃で減圧乾燥してフィルムを得た。このフィルムを冷却粉碎して平均粒径22μmの粉末状のカチオン性微粒子を得た（分散重合微粒子）。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】比較例2、比較例3および比較例5より明らかな様に、従来の代表的な内添剤であるポリアクリルアミド、カチオン変性PVAおよびカチオン変性PVA系重合体からなるカチオン性エマルジョンは、裂断長、引裂強度、耐折強度、白紙不透明度およびクラーク剛度においては、内添剤無添加すなわちパルプそのものとはほぼ同一の性能であり、内添剤としての効果がない。これは内添剤のパルプへの歩留まりが悪いことに起因すると思われる。また比較例4のホワイトカーボンは、パルプへの歩留まりが他の比較例のものより高くなり、白紙不透明度については向上効果を有するものの、裂断長、耐折強度および引裂強度は向上効果が発現されない。これらに比較して、本発明のメルカプト基を有するカチオン性のPVAからなるカチオン性エマルジョンの紙用の内添剤は、優れた裂断長、引裂強度、耐折強度およびクラーク剛度を有し、さらには白紙不透明度が向上するといった全ての紙物性において向上効果を有し、バランスの取れた向上効果を示すのがわかる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.